# 明細書

半導体装置及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、金属配線を有する半導体装置及びその製造方法に関し、特にバリアメタル膜及びその形成方法に関する。

背景技術

- [0002] 近年、半導体集積回路装置(以下、半導体装置という。)の加工寸法の微細化に伴って、半導体装置の多層配線には、銅配線と誘電率が小さい絶縁膜、いわゆるLowーk膜との組み合わせが採用されている。こうすることにより、RC遅延及び消費電力の低減を可能にする。さらに、半導体装置の高集積化、高機能化及び高速化を図るために、誘電率がより低いLowーk膜の採用が検討されている。
- [0003] ところで、銅配線は、通常ダマシン法によって形成される。ダマシン法には、配線及 びビアプラグを交互に形成するシングルダマシン法と、配線及びビアプラグを同時に 形成するデュアルダマシン法とがある。
- [0004] 以下に、ダマシン法による多層配線の形成方法について、図8(a)及び(b)を参照しながら説明する。
- [0005] 図8(a)に示すように、シリコン基板101上に第1の絶縁膜102を形成した後に、該第1の絶縁膜102中に第1のバリアメタル膜103を有する第1の銅配線104を形成する。なお、シリコン基板101上には、図示していないトランジスタなどが形成されている。続いて、第1の絶縁膜102及び第1の銅配線104の上に、銅の拡散を防止する拡散防止膜105及び第2の絶縁膜106を順に形成する。続いて、拡散防止膜105及び第2の絶縁膜106を順に形成する。続いて、拡散防止膜105及び第2の絶縁膜106にビアホール106aを形成すると共に、第2の絶縁膜106に配線溝106bを形成することにより、ビアホール106a及び配線溝106bよりなる凹部106cを形成する。続いて、凹部106cの壁面に沿うように、第2のバリアメタル膜107を形成する。なお、図8(a)では、上層のバリアメタル構造として、2のバリアメタル膜107の単層構造よりなる場合について示しているが、図8(b)に示すように、凹部106cの壁面に沿うように、第2のバリアメタル膜109の2層構造より

なる場合でもよい。

- [0006] 次に、図示していないが、図8(a)の場合であれば第2のバリアメタル膜107(なお、図8(b)の場合であれば第3のバリアメタル膜109)の上に、銅シード層を形成した後に、該銅シード層を種に用いた銅めっきにより、凹部106cを埋め込むと共に第2の絶縁膜106の表面全体を覆うように銅膜を形成する。続いて、化学機械研磨(CMP: chemical mechanical polishing)法により、銅膜における凹部106cの内側に形成されている部分を除いた第2の絶縁膜106の上に形成されている部分と、図8(a)の場合であれば第2のバリアバリアメタル膜107における凹部106cの内側の部分を除いた第2の絶縁膜106の上に形成されている部分(図8(b)の場合であれば第3のバリアメタル膜109及び第2のバリアメタル膜108における凹部106cの内側の部分を除いた第2の絶縁膜106の上に形成されている部分)を研磨除去する。これにより、配線、ビアプラグ、又はこれら両方を形成することができる。以上の一連の動作を繰り返し行なうことにより、多層配線を形成することができる。
- [0007] 一般に、銅は、熱又は電界によって容易にシリコン酸化膜などの絶縁膜中を拡散するので、これが原因となってトランジスタの特性劣化が生じやすい。また、銅は、絶縁膜との密着性が低い。したがって、銅配線を形成する際には、銅と絶縁膜との間に、タンタル膜又は窒化タンタル膜よりなるバリアメタル膜を形成することにより、銅が絶縁膜へ拡散することを防止すると共に絶縁膜及び銅との密着性を向上させる方法が提案されている。例えば、バリアメタル膜の構造がタンタル膜又は窒化タンタル膜よりなる単層構造である場合が、図8(a)に示した構造となる一方、バリアメタル膜の構造がタンタル膜及び窒化タンタル膜よりなる2層構造である場合が、図8(b)に示した構造となる。
- [0008] しかしながら、第2のバリアメタル膜107(図8(a)の場合)又は第3のバリアメタル膜109(図8(b)の場合)としてタンタル膜を用いた場合には、電解めっきにより銅を形成する際に、タンタル膜は酸化されるので、高抵抗の酸化タンタル膜が形成されてしまう。このため、配線抵抗の上昇を避けることができないという問題を有している。また、第2のバリアメタル膜107(図8(a)の場合)又は第3のバリアメタル膜109(図8(b)の場合)として窒化タンタル膜を用いた場合には、窒化タンタル膜は酸化されることはな

いが、窒化タンタル膜は高抵抗であって、且つ銅との密着性が低いという問題を有している。さらに、第2のバリアメタル膜107(図8(a)の場合)又は第3のバリアメタル膜109(図8(b)の場合)としてチタン膜又は窒化チタン膜を用いた場合にも、それぞれ、タンタル膜を用いた場合又は窒化タンタル膜を用いた場合と同様の問題が存在する。

[0009] これらの問題に鑑みて、特に、第2のバリアメタル膜107の低抵抗化を実現する目的で、金属及びその金属酸化物自体が低抵抗であるルテニウム又はイリジウムなどの金属を第2のバリアメタル膜107として用いることが注目されてきている(例えば特許文献1及び2参照)。なお、これらの金属は、一般に原子層成長法又は化学気相成長法によって形成される。

特許文献1:特許第3409831号公報

特許文献2:特開2002-75994号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0010] 前述のように、ルテニウム又はイリジウムなどの酸化されても導電性を失わない金属をバリアメタル膜として用いる場合には、低抵抗のバリアメタル膜を形成することは可能であるが、これらの導電性を失わない金属は絶縁膜との密着性が著しく低いという問題がある。この問題を改善するためには、これらの導電性を失わない金属よりなるバリアメタル膜と絶縁膜との間に金属窒化膜など又はその積層膜などを形成することにより、バリアメタル膜と絶縁膜との密着性を向上させる方法も考えられるが、これらの酸化されても導電性を失わない金属膜と金属窒化膜など又はその積層膜などとの密着性が悪いという問題が生じる。
- [0011] 前記に鑑み、本発明の目的は、低抵抗であって、且つ、絶縁膜及び配線との間で 高い密着性を有するバリアメタル膜を有する半導体装置及びその製造方法を提供す ることである。

課題を解決するための手段

[0012] 前記の目的を達成するために、本発明の半導体装置は、基板上に形成された絶縁 膜と、絶縁膜中に形成された埋め込み配線と、絶縁膜と埋め込み配線との間に形成 されたバリアメタル膜とを有する半導体装置において、バリアメタル膜は、金属化合物膜と酸化されても導電性を失わない金属膜との積層膜よりなり、金属化合物膜と金属膜との接合面近傍には、金属化合物膜と金属膜とが融合されてなる融合層が存在していることを特徴とする。

- [0013] 本発明の半導体装置によると、金属化合物膜と金属膜との接合面近傍を中心に両膜の組成のほぼ中間的な組成を有する融合層が形成されているので、金属化合物膜と金属膜とが単に積層されている場合に比べて、金属化合物膜(金属酸化膜)と金属膜との密着性は極めて優れている。このため、低抵抗であって且つ密着性が高い多層配線を有する信頼性の高い半導体装置を実現することができる。また、絶縁膜に対する密着性の向上及び良好な配線用のめっきを可能とする。
- [0014] 本発明の半導体装置において、金属化合物膜を構成する金属と金属膜を構成する金属とは、互いに異なる種類の元素であることが好ましい。
- [0015] このようにすると、金属化合物膜と金属膜との接合面近傍を中心に両膜の組成のほぼ中間的な組成を有する合金層である融合層が形成されているので、金属化合物膜と金属膜とが単に積層されている場合に比べて、金属化合物膜と金属膜との密着性は極めて優れている。このため、低抵抗であって且つ密着性が高い多層配線を有する信頼性の高い半導体装置を実現することができる。
- [0016] 本発明の半導体装置において、金属化合物膜を構成する金属と金属膜を構成する金属とは、互いに同一種類の元素であることが好ましい。
- [0017] このようにすると、金属化合物膜と金属膜との接合面近傍を中心に両膜の組成のほぼ中間的な組成を有するミキシング層である融合層が形成されているので、金属化合物膜と金属膜とが単に積層されている場合に比べて、金属化合物膜と金属膜との密着性は極めて優れている。また、金属化合物膜と金属膜とがミキシング層を介して一体化しているので、両膜を構成する金属が互いに異なる種類の元素である場合よりも金属化合物膜と金属膜との密着性に優れている。このため、低抵抗であって且つ密着性が高い多層配線を有する信頼性の高い半導体装置を実現することができる。
- [0018] 本発明の半導体装置において、融合層は、少なくとも数原子層よりなることが好ましい。

- [0019] このようにすると、金属化合物膜と金属膜とが接している面全体に融合層が形成されるので、金属化合物膜と金属膜との密着性が飛躍的に向上する。このため、低抵抗であって且つ密着性が高い多層配線を有する信頼性の高い半導体装置を実現することができる。
- [0020] 本発明の半導体装置において、金属化合物膜は、絶縁膜に接合して形成されて おり、金属膜は、金属化合物膜の上に形成されていることが好ましい。
- [0021] このようにすると、金属化合物膜よりも小さい抵抗を有する金属膜が配線用のめっきを行なう際の電極及び下地層となるので、金属化合物膜の表面に配線用のめっきを行なう場合と比べて、均一な配線めっきが可能となる。また、金属膜は酸化されても導電性を失わない金属よりなるため、配線めっきの際に金属膜の表面が酸化されても導電性が低下することがないので、高性能の配線めっきが可能となる。また、金属化合物膜と絶縁膜とが接合するので、金属膜と絶縁膜とが接合する場合と比べて、遙かに高い密着性を得ることができる。また、絶縁膜、金属化合物膜、融合層、金属膜、配線の順に形成された構造における各々の膜間の界面において、良好な密着性が得られるので、全体として密着性が大きく向上する。このため、低抵抗であって且つ密着性が高い多層配線を有する信頼性の高い半導体装置を実現することができる。
- [0022] 本発明の半導体装置において、金属化合物膜を構成する金属は、高融点金属であることが好ましい。
- [0023] このようにすると、埋め込み配線を形成した後にさらに上層の配線を形成する工程 にて約400℃前後の熱が加えられる場合であっても、金属化合物膜が変成すること を防止できるので、信頼性の高い半導体装置を実現することができる。
- [0024] 本発明の半導体装置において、金属化合物膜は、導電性を有していることが好ましい。
- [0025] このようにすると、金属化合物膜と絶縁膜との密着性を増大させることができるだけでなく、低抵抗のバリアメタル膜を実現することができる。このため、低抵抗であって且つ密着性が高い多層配線を有する信頼性の高い半導体装置を実現することができる。

- [0026] 本発明の半導体装置において、金属化合物膜は、金属酸化膜よりなることが好ましい。
- [0027] このようにすると、特に絶縁膜の最表面がシリコン酸化膜よりなる場合には、金属化合物膜と絶縁膜との密着性をさらに増大させることができる。このため、密着性が高い多層配線を有する信頼性の高い半導体装置を実現することができる。
- [0028] 本発明の半導体装置において、金属化合物膜は、金属窒化膜よりなることが好ましい。
- [0029] このようにすると、特に絶縁膜の最表面がシリコン窒化膜よりなる場合には、金属化 合物と絶縁膜との密着性をさらに増大させることができる。このため、密着性が高い多 層配線を有する信頼性の高い半導体装置を実現することができる。
- [0030] 本発明の半導体装置において、金属化合物膜は、金属炭化膜よりなることが好ましい。
- [0031] このようにすると、特に絶縁膜の最表面がシリコン炭化膜よりなる場合又は有機膜よりなる場合には、金属化合物膜と絶縁膜との密着性をさらに増大させることができる。 このため、密着性が高い多層配線を有する信頼性の高い半導体装置を実現することができる。
- [0032] 本発明の半導体装置において、金属化合物膜は、金属ケイ化膜よりなることが好ましい。
- [0033] このようにすると、特に絶縁膜の最表面がシリコンを含む絶縁膜よりなる場合には、 金属化合物膜と絶縁膜との密着性をさらに増大させることができる。このため、密着 性が高い多層配線を有する信頼性の高い半導体装置を実現することができる。
- [0034] 本発明の半導体装置において、埋め込み配線は、銅又は銅合金よりなることが好ましい

また、前記の目的を達成するために、本発明の半導体装置の製造方法は、基板上の絶縁膜に凹部を形成する工程と、凹部の壁面に沿うようにバリアメタル膜を形成する工程と、凹部を埋め込むように、バリアメタル膜の上に埋め込み配線を形成する工程とを備え、バリアメタル膜を形成する工程は、凹部の壁面に沿うように金属化合物膜を形成した後に、物理気相成長法により、金属化合物の上に、酸化されても導電

性を失わない金属膜を形成する工程を含むことを特徴とする。

- [0035] 本発明の半導体装置の製造方法によると、金属化合物膜を成膜した後に物理気相成長法により金属膜を形成することにより、金属膜の成膜の際に、金属化合物膜表面に電気的に中性な金属粒子及び金属粒子イオンが高速(高エネルギーを持った状態)で入射するため、金属化合物膜と金属膜との接合面近傍を中心に両膜の組成のほぼ中間的な組成を有する融合層が形成されるので、金属化合物膜と金属膜とが単に積層されている場合に比べて、金属化合物膜と金属膜との密着性を飛躍的に向上させることができる。このため、低抵抗であって且つ密着性が高い多層配線を有する信頼性の高い半導体装置を製造することができる。
- [0036] また、本発明の半導体装置の製造方法によると、金属化合物膜を絶縁膜に接合して形成すると共に金属膜を金属化合物膜の上に形成する。これにより、金属化合物膜よりも小さい抵抗を有する金属膜が配線用のめっきを行なう際の電極及び下地層となるので、金属化合物膜の表面に配線用のめっきを行なう場合と比べて、均一な配線めっきが可能となる。また、金属膜は酸化されても導電性を失わない金属よりなるため、配線めっきの際に金属膜の表面が酸化されても導電性が低下することがないので、高性能の配線めっきが可能となる。また、金属化合物膜と絶縁膜とが接合するので、金属膜と絶縁膜とが接合する場合と比べて、遙かに高い密着性を得ることができる。また、絶縁膜、金属化合物膜、融合層、金属膜、配線の順に形成された構造における各々の膜間の界面において、良好な密着性が得られるので、全体として密着性が大きく向上する。このため、低抵抗であって且つ密着性が高い多層配線を有する信頼性の高い半導体装置を製造することができる。
- [0037] 本発明の半導体装置の製造方法において、バリアメタル膜を形成する工程と埋め 込み配線を形成する工程との間に、バリアメタル膜の上にシード層を形成する工程を さらに備え、埋め込み配線を形成する工程は、凹部を埋め込むように、シード層の上 に埋め込み配線を形成する工程であることが好ましい。
- [0038] このようにすると、配線用のめっきのプロセスウインドウが拡大するので、シード層を 形成しない場合と比べて、埋め込み配線を形成する工程の最適化を容易にできる。 このため、製造歩留まりが向上すると共に、低抵抗であって且つ密着性が高い多層

配線を有する信頼性の高い半導体装置を安定的に製造することができる。

- [0039] 本発明の半導体装置の製造方法において、金属化合物膜を構成する金属と金属 膜を構成する金属とは、互いに異なる種類の元素であることが好ましい。
- [0040] このようにすると、金属化合物膜と金属膜との接合面近傍を中心に両膜の組成のほぼ中間的な組成を有する合金層である融合層が形成されるので、金属化合物膜と金属膜とが単に積層される場合に比べて、金属化合物膜と金属膜との密着性を飛躍的に向上させることができる。このため、低抵抗であって且つ密着性が高い多層配線を有する信頼性の高い半導体装置を製造することができる。
- [0041] 本発明の半導体装置の製造方法において、金属化合物膜を構成する金属と金属 膜を構成する金属とは、互いに同一種類の元素であることが好ましい。
- [0042] このようにすると、金属化合物膜と金属膜との接合面近傍を中心に両膜の組成のほぼ中間的な組成を有するミキシング層である融合層が形成されるので、金属化合物膜と金属膜とが単に積層される場合に比べて、金属化合物膜と金属膜との密着性を飛躍的に向上させることができる。また、金属化合物膜と金属膜とがミキシング層を介して一体化するので、両膜を構成する金属が互いに異なる種類の元素である場合よりも金属化合物膜と金属膜との密着性をより向上させることができる。このため、低抵抗であって且つ密着性が高い多層配線を有する信頼性の高い半導体装置を製造することができる。
- [0043] 本発明の半導体装置の製造方法において、金属化合物膜と金属膜との接合面近 傍には、金属化合物膜と金属膜とが融合されてなる融合層が形成されており、融合 層は、少なくとも数原子層よりなることが好ましい。
- [0044] このようにすると、金属化合物膜と金属膜とが接している面全体に融合層を形成できるので、金属化合物膜と金属膜との密着性を飛躍的に向上させることができる。このため、低抵抗であって且つ密着性が高い多層配線を有する信頼性の高い半導体装置を製造することができる。
- [0045] 本発明の半導体装置の製造方法において、金属化合物膜を構成する金属は、高融点金属であることが好ましい。
- [0046] このようにすると、埋め込み配線を形成した後にさらに上層の配線を形成する工程

- にて約400℃前後の熱が加えられる場合であっても、金属化合物膜が変成すること を防止できるので、信頼性の高い半導体装置を製造することができる。
- [0047] 本発明の半導体装置の製造方法において、金属化合物膜は、導電性を有していることが好ましい。
- [0048] このようにすると、金属化合物膜と絶縁膜との密着性を増大させることができるだけでなく、低抵抗のバリアメタル膜を実現することができる。このため、低抵抗であって 且つ密着性が高い多層配線を有する信頼性の高い半導体装置を製造することができる。
- [0049] 本発明の半導体装置の製造方法において、金属化合物膜は、金属酸化膜よりなることが好ましい。
- [0050] このようにすると、特に絶縁膜の最表面がシリコン酸化膜よりなる場合には、金属化合物膜と絶縁膜との密着性をさらに増大させることができる。このため、密着性が高い多層配線を有する信頼性の高い半導体装置を製造することができる。
- [0051] 本発明の半導体装置の製造方法において、金属化合物膜は、金属窒化膜よりなることが好ましい。
- [0052] このようにすると、特に絶縁膜の最表面がシリコン窒化膜よりなる場合には、金属化合物と絶縁膜との密着性をさらに増大させることができる。このため、密着性が高い多層配線を有する信頼性の高い半導体装置を製造することができる。
- [0053] 本発明の半導体装置の製造方法において、金属化合物膜は、金属炭化膜よりなることが好ましい。
- [0054] このようにすると、特に絶縁膜の最表面がシリコン炭化膜よりなる場合又は有機膜よりなる場合には、金属化合物膜と絶縁膜との密着性をさらに増大させることができる。 このため、密着性が高い多層配線を有する信頼性の高い半導体装置を製造することができる。
- [0055] 本発明の半導体装置の製造方法において、金属化合物膜は、金属ケイ化膜よりなることが好ましい。
- [0056] このようにすると、特に絶縁膜の最表面がシリコンを含む絶縁膜よりなる場合には、 金属化合物膜と絶縁膜との密着性をさらに増大させることができる。このため、密着

性が高い多層配線を有する信頼性の高い半導体装置を製造することができる。

[0057] 本発明の半導体装置の製造方法において、埋め込み配線は、銅又は銅合金よりなることが好ましい。

## 発明の効果

- [0058] 本発明の半導体装置によると、金属化合物膜と金属膜との接合面近傍を中心に両膜の組成のほぼ中間的な組成を有する融合層が形成されているので、金属化合物膜と金属膜とが単に積層されている場合に比べて、金属化合物膜(金属酸化膜)と金属膜との密着性は極めて優れている。このため、低抵抗であって且つ密着性が高い多層配線を有する信頼性の高い半導体装置を実現することができる。また、絶縁膜に対する密着性の向上及び良好な配線用のめっきを可能とする。
- [0059] 本発明の半導体装置の製造方法によると、金属化合物膜を成膜した後に物理気相成長法により金属膜を形成することにより、金属膜の成膜の際に、金属化合物膜表面に電気的に中性な金属粒子及び金属粒子イオンが高速(高エネルギーを持った状態)で入射するため、金属化合物膜と金属膜との接合面近傍を中心に両膜の組成のほぼ中間的な組成を有する融合層が形成されるので、金属化合物膜と金属膜とが単に積層されている場合に比べて、金属化合物膜と金属膜との密着性を飛躍的に向上させることができる。このため、低抵抗であって且つ密着性が高い多層配線を有する信頼性の高い半導体装置を製造することができる。
- [0060] また、本発明の半導体装置の製造方法によると、金属化合物膜を絶縁膜に接合して形成すると共に金属膜を金属化合物膜の上に形成する。これにより、金属化合物膜よりも小さい抵抗を有する金属膜が配線用のめっきを行なう際の電極及び下地層となるので、金属化合物膜の表面に配線用のめっきを行なう場合と比べて、均一な配線めっきが可能となる。また、金属膜は酸化されても導電性を失わない金属よりなるため、配線めっきの際に金属膜の表面が酸化されても導電性が低下することがないので、高性能の配線めっきが可能となる。また、金属化合物膜と絶縁膜とが接合するので、金属膜と絶縁膜とが接合する場合と比べて、遙かに高い密着性を得ることができる。また、絶縁膜、金属化合物膜、融合層、金属膜、配線の順に形成された構造における各々の膜間の界面において、良好な密着性が得られるので、全体として密着

性が大きく向上する。このため、低抵抗であって且つ密着性が高い多層配線を有す る信頼性の高い半導体装置を製造することができる。

図面の簡単な説明

[0061] [図1]図1(a)及び(b)は、本発明の第1の実施形態に係る半導体装置の構造を示す 要部断面図である。

[図2]図2(a)及び(b)は、本発明の第1の実施形態に係る第2のバリアメタル膜の膜組成状態を示す図である。

[図3]図3(a)及び(b)は、本発明の第2の実施形態に係る半導体装置の構造を示す 要部断面図である。

[図4]図4(a)及び(b)は、本発明の第2の実施形態に係る第2のバリアメタル膜の膜組成状態を示す図である。

[図5]図5(a)及び(b)は、本発明の第3の実施形態に係る半導体装置の製造方法を示す要部工程断面図である。

[図6]図6(a)及び(b)は、本発明の第3の実施形態に係る半導体装置の製造方法を示す要部工程断面図である。

[図7]図7は、本発明の第3の実施形態における変形例に係る半導体装置の製造方法を示す要部工程断面図である。

[図8]図8(a)及び(b)は、従来例に係る半導体装置の構造を示す要部断面図である

### 符号の説明

- [0062] 1 シリコン基板
  - 2 第1の絶縁膜
  - 3 第1のバリアメタル膜
  - 4 第1の銅配線
  - 5 拡散防止膜
  - 6 第2の絶縁膜
  - 6a ビアホール
  - 6b 配線溝

- 6c 凹部
- 7、11、14 金属化合物膜
- 8、12、15 融合層
- 9、13、16 (酸化されても導電性を失わない)金属膜
- 10 第2の銅配線
- 17 銅シード層
- A1、A2、A3 第2のバリアメタル膜
- 101 シリコン基板
- 102 第1の絶縁膜
- 103 第1のバリアメタル膜
- 104 第1の銅配線
- 105 拡散防止膜
- 106 第2の絶縁膜
- 106a ビアホール
- 106b 配線溝
- 106c 凹部
- 107、108 第2のバリアメタル膜
- 109 第3のバリアメタル膜

# 発明を実施するための最良の形態

- [0063] (第1の実施形態)
  - 以下、本発明の第1の実施形態に係る半導体装置について、図1(a)及び(b)並びに図2(a)及び(b)を参照しながら説明する。
- [0064] 図1(a)及び(b)は、第1の実施形態に係る半導体装置の構造を示す要部断面図である。
- [0065] まず、図1(a)に示すように、シリコン基板1上には第1の絶縁膜2が形成されており、該第1の絶縁膜2には第1のバリアメタル膜3を有する第1の銅配線4が形成されている。なお、シリコン基板1上には、図示していないトランジスタなどが形成されている。第1の絶縁膜2及び第1の銅配線4の上には、銅の拡散を防止する拡散防止膜5及

び第2の絶縁膜6が順に形成されている。拡散防止膜5及び第2の絶縁膜6にはビアホール6aが形成されていると共に、第2の絶縁膜6には配線溝6bが形成されている。このように、ビアホール6a及び配線溝6bよりなる凹部6cが形成されている。

- [0066] また、図1(a)に示すように、凹部6cの壁面には、第2のバリアメタル膜A1が形成されている。ここで、第2のバリアメタル膜A1は、凹部6cに沿うように第2の絶縁膜6の上に形成された金属化合物膜7、該金属化合物膜7の上に形成された融合層8、及び該融合層8の上に形成された酸化されても導電性を失わない金属膜9よりなる。ここで、金属膜9は、金属化合物膜7を構成する金属と異なる金属よりなる。このように、本実施形態では、後述する第2の実施形態とは異なり、金属化合物膜7を構成する金属と金属膜9を構成する金属とが互いに異なる種類の金属よりなる場合について説明する。また、融合層8は、金属化合物膜7と金属膜9との接合面近傍に形成されており、金属化合物膜7及び金属膜9の両膜の組成のほぼ中間組成を有する融合層である。なお、金属膜9の少なくとも一部は酸化されていてもよい。
- [0067] さらに、図1(a)に示された凹部6cを埋め込むように、銅めっきによって金属膜9の上に銅膜を形成した後に、銅膜及びバリアメタル膜A1における凹部6cの内部を除く第2の絶縁膜6の上に形成されている部分をCMPによって除去し、第2の銅配線10及びその一部であるビアプラグを形成することで、図1(b)に示す構造を有する半導体装置が形成されている。なお、第2の銅配線は、配線、ビアプラグ、又はこれらの両方のいずれかであればよい。ここで、第2の銅配線10は、純銅又は銅以外の成分(例えば、微量のSi、Al、Mo又はScなど)を含む銅合金よりなる場合であってもよい。なお、拡散防止膜5の成膜からCMPまでの工程が繰り返されることで多層配線が形成される。
- [0068] ここで、拡散防止膜5には、シリコン窒化膜、シリコン窒化炭化膜、シリコン炭化酸化膜、シリコン炭化膜、又はこれらの膜を組み合わせてなる積層膜を用いるとよい。拡散防止膜5は、第1の銅配線4の銅が第2の絶縁膜6中に拡散することを防止する働きを有する。

- 法にて形成される膜であってもよいし、スピン塗布法にて形成されるSOD(spin on dielectric)膜であってもよい。
- [0070] また、ビアホール6a及び配線溝6bよりなる凹部6cは、周知のリソグラフィ技術、エッチング技術、アッシング技術、及び洗浄技術を用いて、例えば特開2002-75994 号公報などに開示されているデュアルダマシン形成方法によって形成すればよい。
- [0071] また、金属化合物膜7を構成する金属には、高融点金属を用いるとよい。これにより 、第2の銅配線10を形成した後に、さらに上層配線を形成する工程において、およそ 400℃前後の熱が加えられるが、本熱処理によって金属化合物膜7が変成すること はない。したがって、信頼性の高い半導体装置を実現できる。
- [0072] また、金属化合物膜7は、膜厚が薄い場合には必ずしも導電性を有さなくてもよいが、導電性を有する方が好ましい。以下に、導電性を有する金属化合物膜7について具体的に説明する。
- [0073] まず、金属化合物膜7には、ルテニウム(Ru)、イリジウム(Ir)、モリブデン(Mo)、オスミニウム(Os)、ロジウム(Rh)、プラチナ(Pt)、バナジウム(V)、又はパラジウム(Pd)などの酸化されても導電性を失わない金属の酸化膜を用いるとよい。なお、金属化合物膜7は、酸化されても導電性を失わない金属であれば、上記に示した金属以外の金属の酸化膜を用いてもよいことは言うまでもない。
- [0074] また、金属化合物膜7には、チタニウム(Ti)、タンタル(Ta)、ジルコニウム(Zr)、ニオビウム(Nb)、ハフニウム(Hf)、又はタングステン(W)などの窒化されても導電性を失わない金属の窒化膜を用いるとよい。なお、金属化合物7は、窒化されても導電性を失わない金属であれば、上記に示した金属以外の金属の窒化膜を用いてもよいことは言うまでもない。
- [0075] また、金属化合物膜7には、ルテニウム(Ru)、イリジウム(Ir)、モリブデン(Mo)、オスミニウム(Os)、ロジウム(Rh)、プラチナ(Pt)、バナジウム(V)チタニウム(Ti)、タンタル(Ta)ジルコニウム(Zr)、ニオビウム(Nb)、ハフニウム(Hf)、タングステン(W)、又はパラジウム(Pd)などの金属の炭化膜を用いるとよい。なお、金属化合物7には、炭化されても導電性を失わない金属であれば、上記に示した金属以外の金属の炭化膜を用いてもよいことは言うまでもない。

- [0076] また、金属化合物膜7には、高融点金属のケイ化膜を用いるとよい。
- [0077] また、金属化合物7は、原子層成長法(ALD:atomic layer deposition)、化学気相成長法(CVD:cemical vapor deposition)、又は物理気相成長法(PVD:physical vapor deposition)などの成膜方法によって形成すればよい。
- [0078] 次に、金属膜9には、ルテニウム(Ru)、イリジウム(Ir)、モリブデン(Mo)、オスミニウム(Os)、ロジウム(Rh)、プラチナ(Pt)、バナジウム(V)、又はパラジウム(Pd)などの酸化されても導電性を失わない金属を用いると良い。なお、金属膜9には、酸化されても導電性を失わない金属であれば、上記に示した金属以外の金属の酸化膜を用いてもよいことは言うまでもない。
- [0079] また、金属膜9は、物理的気相成長方法(PVD:physical vapor deposition)によって成膜することが好ましい。
- [0080] これは、従来例でも示したように、原子層成長法又は化学気相成長法によって金属膜9を形成すると、金属化合物膜7の上に金属膜9を形成することができるが、金属化合物膜7と金属膜9との間に融合層8を形成することができないからである。すなわち、原子層成長法及び化学気相成長法は、それぞれ原子分子レベルで熱化学反応によって膜を成長させるからである。これに対して、スパッタ法などに代表される物理気相成長法を用いて、金属化合物膜7の上に金属膜9を成膜することにより、金属化合物膜7の表面に電気的に中性な金属粒子及び金属粒子イオンが高速(高エネルギーを持った状態)で入射するので、金属化合物膜7と金属膜9との接合面近傍を中心に融合層8が形成される。これにより、熱化学反応により、金属化合物膜7と金属膜9とを単に積層した場合に比べて、金属化合物膜7と金属膜9との密着性は飛躍的に向上する。したがって、低抵抗であって、且つ、密着性の高い多層配線を有する信頼性の高い半導体装置を製造することができる。
- [0081] なお、図示していないが、デュアルダマシン配線溝(ビアホール6a及び配線溝6bよりなる凹部6c)における第2の絶縁膜6の表面と金属化合物膜7との間に、シリコン酸化膜(例えば、SiO、SiOC、SiCO、又はSiONなど)、シリコン窒化膜(例えばSiN SiON、SiCNなど)、シリコン炭化膜(例えばSiC、SiCO、SiOC、SiCNなど)などの絶縁膜が形成されていてもよい。

- [0082] 以上に示したように、第1の実施形態では、金属化合物膜7の金属と金属膜9の金属とが互いに異なる種類の金属であるので、金属化合物膜7と金属膜9との接合面近傍を中心に形成される融合層は、2種類の金属を主成分とする合金層となる。
- [0083] 図2(a)及び(b)は、金属化合物膜7の一例として、金属酸化膜の金属であるイリジウム(Ir)を用いると共に、金属膜9の金属の一例として、ルテニウム(Ru)を用いた場合についてのバリアメタル膜の膜組成の状態を示している。
- [0084] 図2(a)は、原子層成長法又は化学気相成長法により金属膜9を形成した場合についての金属化合物膜7から金属膜9における膜組成の状態を示しており、図2(b)は、本発明の第1の実施形態に係る場合についての状態であり、具体的には、物理気相成長法によって金属膜9を形成した場合についての金属化合物膜7から金属膜9における膜組成の状態を示している。
- [0085] まず、図2(a)に示すように、原子層成長法又は化学気相成長法によって金属膜9を形成した場合には、原子層成長法又は化学気相成長法が熱化学反応によって成膜を行なう方法であるので、金属化合物膜7としての金属酸化膜のIrO2と金属膜9としてのRuとの接合面に融合層は形成されない。このため、膜全体にストレスがかかった場合の剪断応力がIrO2とRuとの接合面(界面)に集中するので、その界面で膜剥がれが発生し易くなる。
- [0086] 一方、図2(b)に示すように、物理気相成長法によって金属膜9を形成した場合には、高エネルギーの電気的に中性な金属粒子又は金属粒子イオンが、金属酸化膜の表面に入射するので、金属化合物膜7としての金属酸化膜であるIrO2と金属膜9としてのRuとの接合面に合金層である融合層8が形成される。ここで、粒子とは、1原子又は2原子以上のクラスタを含む。このため、金属化合物膜7としての金属酸化膜と金属膜10との接合面近傍を中心に形成された融合層8の膜組成は、金属酸化膜及び金属膜10の膜組成のおよそ中間的組成になっている。この場合、膜全体にストレスがかかっても、金属酸化膜でるIrO2と金属膜9であるRuとの明確な接合面(界面)が存在しないので、剪断応力などの応力が集中することがない。このため、ストレスに対して強い第2のバリアメタル膜A1が形成される。
- [0087] なお、金属膜9の成膜に用いる物理気相成長法の条件を調整することにより、金属

化合物膜7としての金属酸化膜と金属膜9との接合面近傍を中心に形成される融合層8の膜組成は、金属リッチな膜組成にすることも可能である一方、金属酸化膜に近い膜組成にすることもできる。

- [0088] また、図2(a)及び(b)においては、金属化合物膜7の一例として金属酸化膜である場合について説明したが、金属酸化膜の代わりに金属窒化膜、金属炭化膜、又は金属ケイ化膜などを一例とした場合であっても、上記の金属酸化膜の場合と同様の効果を得ることができる。
- [0089] また、金属化合物膜7と金属膜9との接合面近傍に形成される融合層8は、少なくとも数原子層以上形成されていればよい。いいかえれば、下地膜の原子層レベルの凹凸をカバーできる程度の厚さであればよい。この場合、金属化合物膜7と金属膜9とが接している面全体に融合層8が形成されるので、金属化合物膜7と金属膜9との密着性は飛躍的に向上する。
- [0090] また、図1(b)に示したように、第2のバリアメタル膜A1を構成する金属膜9は鍋又は鍋合金よりなる第2の鍋配線10と接合している方が好ましい。この場合、金属化合物膜7よりも小さい抵抗を有する金属膜9は、鍋めっきを行なう際の電極及びめっきの下地層として働くので、金属化合物膜7の上に直接鍋めっきをして第2の鍋配線10を形成する場合に比べて、均一な鍋めっきを得ることができる。また、このようにする場合、金属化合物膜7と第2の絶縁膜6とが接合するので、金属膜9を第2の絶縁膜6に接合する場合と比べて、金属化合物膜7と第2の絶縁膜6とは遙かに高い密着性を有している。さらに、第2の絶縁膜6と金属化合物膜7との界面、金属化合物膜7と融合層8との界面、融合層8と金属膜9との界面、及び金属膜9と第2の鍋配線10との界面において、良好な密着性が得られるので、全体として優れた密着性を有する構造を実現できる。
- [0091] 次に、第1の実施形態における金属化合物膜7及び金属膜9として用いる金属の比 抵抗の一例について説明する。
- [0092] ルテニウムの比抵抗は7.  $5(\mu \Omega \cdot cm)$ であり、イリジウムの比抵抗は6.  $5(\mu \Omega \cdot cm)$ である。また、ルテニウム酸化膜の比抵抗は35 $(\mu \Omega \cdot cm)$ であり、イリジウム酸化膜の比抵抗は30 $(\mu \Omega \cdot cm)$ である。一方、現在標準的に使用されているタンタルの

比抵抗は13( $\mu$   $\Omega$ ·cm)であり、タンタル窒化膜の比抵抗は130( $\mu$   $\Omega$ ·cm)である。

- [0093] したがって、酸化されても導電性を失わない金属及びそれらの金属酸化膜によって第2のバリアメタル膜A1を構成する場合には、第2のバリアメタル膜A1を構成する金属の少なくとも一部が酸化されたとしても、第2のバリアメタル膜A1は、現在バリアメタル膜としてよく使用されているタンタル窒化膜よりも低抵抗のバリアメタル膜を形成することができる。ただし、酸化されても導電性を失わない金属及びタンタル窒化膜によって第2のバリアメタル膜A1を構成する場合であっても、十分に低抵抗で実用的なバリアメタル膜を形成することができる。
- [0094] また、本実施形態に示した第2のバリアメタル膜A1を実際の半導体装置に組み込む場合には、金属化合物膜7の膜厚が数nm~25nm程度となるように形成すると共に、金属膜9の膜厚が数nm~25nm程度となるように形成するとよい。この場合に、第2のアリアメタル膜A1の全体の膜厚は、65nm世代の半導体装置の場合であれば、20nm~30nmとなるように形成されるとよい。また、45nm世代の半導体装置の場合であれば、全体の膜厚として、厚くてもおよそ15nm以下にする必要があると予測される。また、金属化合物膜7と金属膜9との膜厚比は成膜方法及び用途に応じて任意に最適化するとよい。
- [0095] また、本実施形態において、金属化合物膜7として金属酸化膜を用いる場合に、特に、第2の絶縁膜6の最表面がシリコン酸化膜よりなる場合には、金属化合物膜7と第2の絶縁膜6との密着性をさらに高めることができる。これにより、密着性が高い多層配線を有する信頼性の高い半導体装置を実現することができる。
- [0096] また、本実施形態において、金属化合物膜7として金属窒化膜を用いる場合に、特に、第2の絶縁膜の最表面がシリコン窒化膜よりなる場合には、金属化合物膜7と第2の絶縁膜6との密着性をさらに高めることができる。これにより、密着性が高い多層配線を有する信頼性の高い半導体装置を実現することができる。
- [0097] また、本実施形態において、金属化合物膜7として金属炭化膜を用いる場合に、特に、第2の絶縁膜6の最表面がシリコン炭化膜又は有機膜よりなる場合には、金属化合物膜7と第2の絶縁膜6との密着性をさらに高めることができる。これにより、密着性が高い多層配線を有する信頼性の高い半導体装置を実現することができる。

- [0098] また、本実施形態において、金属化合物膜7として金属ケイ化膜を用いる場合に、特に、第2の絶縁膜6の最表面がシリコンを含む絶縁膜よりなる場合には、金属化合物膜7と第2の絶縁膜6との密着性をさらに高めることができる。これにより、密着性が高い多層配線を有する信頼性の高い半導体装置を実現することができる。
- [0099] このように、第2の絶縁膜6、金属化合物膜7、融合層8、金属膜9、及び第2の銅配線10の各々の界面において良好な密着性を得ることができるので、全体として密着性に優れた半導体装置を実現できる。
- [0100] 以上説明したように、本発明の第1の実施形態によると、低抵抗であって、且つ、密 着性が高い多層配線を有する信頼性の高い半導体装置を実現することができる。
- [0101] なお、本実施形態においては、デュアルダマシン構造が採用されている場合について説明したが、シングルダマシン構造を採用する場合であっても、デュアルダマシン構造を採用する場合と同様の効果が得られることは言うまでもない。シングルダマシン構造を採用する場合には、配線とビアプラグとがそれぞれ別工程において形成されることになるが、この場合の配線及びビアプラグは、本実施形態における第2の銅配線10である埋め込み配線に含まれる。
- [0102] また、本実施形態においては、第2の銅配線10である埋め込み配線の材料として、 銅又は銅合金を用いた場合について説明したが、より好ましい本実施形態としては、 銅よりも低い抵抗率を有するAg、Au、若しくはPtなどの金属又はこれらの金属の合 金を埋め込み配線の材料として用いるとよい。
- [0103] (第2の実施形態)
  以下、本発明の第2の実施形態に係る半導体装置について、図3(a)及び(b)並びに図4(a)及び(b)を参照しながら説明する。
- [0104] まず、図3(a)及び(b)は、第2の実施形態に係る半導体装置の構造を示す要部断面図である。なお、第2の実施形態では、第1の実施形態と共通する部分はその説明は繰り返さないことにして、以下では、第1の実施形態と異なる点を中心に説明する。
- [0105] 図3(a)に示すように、凹部6cの壁面には、第2のバリアメタル膜A2が形成されている。ここで、第2のバリアメタル膜A2は、第2の絶縁膜6の上に形成された導電性を有する金属化合物膜11、該金属化合物膜11の上に形成された融合層12、及び該融

合層12の上に形成された酸化されても導電性を失わない金属膜13よりなる。

- [0106] ここで、金属膜13は、金属化合物膜11を構成する金属と同一の金属よりなる。このように、本実施形態は、金属化合物膜11を構成する金属と金属膜13を構成する金属とが互いに同一種類の金属よりなる点で、金属化合物膜7を構成する金属と金属膜9を構成する金属とが互いに異なる種類の金属よりなる場合(図3(a)及び(b)参照)についての第2の実施形態と異なっている。また、融合層12は、金属化合物膜11と酸化されても導電性を失わない金属膜13との接合面近傍に中心に形成されており、後述の図4(b)に示すような酸素濃度勾配を持つ、金属化合物膜11と酸化されても導電性を失わない金属膜13とのミキシング層である。
- [0107] 図4(a)及び(b)は、金属化合物膜11及び金属膜13のそれぞれを構成する金属の一例として、ルテニウム(Ru)を用いた場合についてのバリアメタル膜の膜組成の状態を示している。
- [0108] 図4(a)は、原子層成長法又は化学気相成長法により金属膜11を形成した場合についての金属化合物膜11から金属膜13における膜組成の状態を示しており、図4(b)は、本発明の第2の実施形態に係る場合についての状態であり、具体的には、物理気相成長法によって金属膜13を形成した場合についての金属化合物膜11から金属膜13における膜組成の状態を示している。
- [0109] まず、図4(a)に示すように、原子層成長法又は化学気相成長法によって金属膜1 3を形成した場合には、原子層成長法又は化学気相成長法が熱化学反応によって 成膜を行なう方法であるので、金属化合物膜11としての金属酸化膜のRuO2と金属 膜13としてのRuとの接合面に融合層(ミキシング層)は形成されない。このため、膜 全体にストレスがかかった場合の剪断応力がRuO2とRuとの接合面(界面)に集中するので、その界面で膜剥がれが発生し易くなる。
- [0110] 一方、図4(b)に示すように、物理気相成長法によって金属膜13を形成した場合には、高エネルギーの電気的に中性な金属粒子又は金属粒子イオンが、金属酸化膜の表面に入射するので、金属化合物膜11としての金属酸化膜であるRuO2と金属膜13としてのRuとの接合面に合金層である融合層(ミキシング層)12が形成される。このため、金属化合物膜11としての金属酸化膜と金属膜13との接合面近傍を中心に

形成された融合層(ミキシング)12の膜組成は、金属酸化膜及び金属膜13の両膜の膜組成のおよそ中間的組成になっている。この場合、膜全体にストレスがかかっても、金属酸化膜であるRuO2と金属膜13であるRuとの明確な接合面(界面)が存在しないので、剪断応力などの応力が集中することがない。このため、ストレスに対して強い第2のバリアメタル膜A2が形成される。

- [0111] このように、本実施形態は、金属化合物膜11を構成する金属と金属膜13を構成する金属とが互いに同一種類の金属よりなる場合についての実施形態であり、金属化合物膜11と金属膜13とがミキシング層を介して一体化するので、両膜を構成する金属が互いに異なる種類の元素である第1の実施形態の場合よりも金属化合物膜と金属膜との密着性をより向上させることができる。なお、それ以外の点は、上述した第1の実施形態と同様であり、本実施形態は第1の実施形態と同様の効果を得ることができる。
- [0112] したがって、本発明の第2の実施形態によると、低抵抗であって、且つ、密着性が高い多層配線を有する信頼性の高い半導体装置を実現することができる。
- [0113] (第3の実施形態)
  以下、本発明の第3の実施形態に係る半導体装置の製造方法について、図5(a)
  及び(b)並びに図6(a)及び(b)を参照しながら説明する。
- [0114] まず、図5(a)及び(b)並びに図6(a)及び(b)は、本発明の第3の実施形態に係る 半導体装置の製造方法を示す要部工程断面図である。
- [0115] まず、図5(a)に示すように、シリコン基板1上に第1の絶縁膜2を形成した後に、該第1の絶縁膜2中に第1のバリアメタル膜3を有する第1の銅配線4を形成する。なお、シリコン基板1上には、図示していないトランジスタなどが形成されている。続いて、第1の絶縁膜2及び第1の銅配線4の上に、銅の拡散を防止する拡散防止膜5及び第2の絶縁膜6を順に形成する。続いて、拡散防止膜5及び第2の絶縁膜6に、下端が第1の銅配線4に到達するビアホール6aを形成すると共に、第2の絶縁膜6に、ビアホール6aに連通する配線溝6bを形成する。このようにして、デュアルダマシン用のビアホール6a及び配線溝6bよりなる凹部6cを形成する。
- [0116] ここで、拡散防止膜5には、シリコン窒化膜、シリコン窒化炭化膜、シリコン炭化酸化

膜、シリコン炭化膜、又はこれらの膜を組み合わせてなる積層膜を用いるとよい。拡 散防止膜5は、第1の銅配線4の銅が第2の絶縁膜6中に拡散することを防止する働 きを有する。

- [0117] また、第2の絶縁膜6には、シリコン酸化膜、フッ素ドープシリコン酸化膜、シリコン酸化膜、スは有機膜よりなる絶縁膜を用いるとよい。これらの膜は、化学気相成長法にて形成される膜であってもよいし、スピン塗布法にて形成されるSOD(spin on dielectric)膜であってもよい。
- [0118] また、ビアホール6a及び配線溝6bよりなる凹部6cは、周知のリソグラフィ技術、エッチング技術、アッシング技術、及び洗浄技術を用いて、例えば特開2002-75994 号公報などに開示されているデュアルダマシン形成方法によって形成すればよい。
- [0119] 次に、図5(b)に示すように、凹部6cの壁面に沿うように、第2の絶縁膜6の上に金属化合物膜14を形成する。ここで、金属化合物膜14は、原子層成長法(ALD: atomic layer deposition)、化学気相成長法(CVD:cemical vapor deposition)、又は物理気相成長法(PVD:physical vapor deposition)などの成膜方法によって形成すればよい。
- [0120] 次に、図6(a)に示すように、金属化合物膜14の上に、物理気相成長法(PVD:physical vapor deposition)により、酸化されても導電性を失わない金属膜16を形成する。このように、物理気相成長法を用いて金属膜16を形成すると、図6(a)に示すように、金属化合物膜14と金属膜16との間に、金属化合物膜14と金属膜16との融合層15が形成される。なお、物理気相成長法としては、一般にスパッタ法が挙げられるが、物理気相成長法であればその他の方法でもよい。このようにして、金属化合物膜14、融合層15及び金属膜16よりなる第2のバリアメタル膜A3が形成される。
- [0121] ここで、物理的気相成長方法によって金属膜16を成膜する理由は、以下の通りである。従来例でも示したように、原子層成長法又は化学気相成長法によって金属膜16を形成すると、金属化合物膜14の上に金属膜16を形成することができるが、金属化合物膜14と金属膜16との間に融合層15を形成することができないからである。すなわち、原子層成長法及び化学気相成長法は、それぞれ原子分子レベルで熱化学反応によって膜を成長させるからである。これに対して、スパッタ法などに代表される

物理気相成長法を用いて、金属化合物膜14の上に金属膜16を成膜することにより、 金属化合物膜14の表面に電気的に中性な金属粒子及び金属粒子イオンが高速( 高エネルギーを持った状態)で入射するので、金属化合物膜14と金属膜16との接 合面近傍を中心に融合層15が形成される。これにより、熱化学反応により、金属化 合物膜14と金属膜16とを単に積層した場合に比べて、金属化合物膜14と金属膜1 6との密着性は飛躍的に向上する。したがって、低抵抗であって、且つ、密着性の高い との密層配線を有する信頼性の高い半導体装置を製造することができる。

- [0122] 次に、図6(b)に示すように、凹部6aが埋め込まれるように、銅めっきにより、凹部6aの内部を含む金属膜16の上に銅膜を形成した後に、銅膜、金属膜16、融合層15、及び金属化合物膜14における凹部6aの内部を除く第2の絶縁膜6の上に形成されている部分をCMPによって除去し、第2の銅配線10及びその一部であるビアプラグを形成する。このようにして、図6(b)に示す構造を有する半導体装置を形成することができる。なお、第2の銅配線10は、配線、ビアプラグ、又はその両方のいずれかであればよい。ここで、第2の銅配線10は、純銅又は銅以外の成分(例えば、微量のSi、Al、Mo又はScなど)を含む銅合金よりなる場合であってもよい。なお、拡散防止膜5の成膜からCMPまでの工程を繰り返すことで多層配線を形成することができる。なお、第2の銅配線10を形成する際に、金属膜16の一部が酸化されても、金属膜16は全体として導電性を失わない。
- [0123] なお、金属膜16の成膜に用いる物理気相成長法の条件を調整することにより、金属化合物膜14としての金属酸化膜と金属膜16との接合面近傍を中心に形成される融合層15の膜組成は、金属リッチな膜組成にすることも可能である一方、金属酸化膜に近い膜組成にすることもできる。
- [0124] また、図6(b)において、金属化合物膜14及び金属膜16のそれぞれを構成する金属が互いに異なる種類の金属である場合には、第1の実施形態で説明したように、融合層15はそれら2種類の金属を主成分とする合金層になる。また、金属化合物膜14及び金属膜16のぞれぞれを構成する金属が同一種類の金属である場合には、第2の実施形態で説明したように、融合層15は金属化合物膜14と金属膜16とのミキシング層になる。これらのいずれの場合であっても、第1及び第2の実施形態と同様に、

熱化学反応によって金属化合物膜14と金属膜16とを単に積層した場合に比べて、 金属化合物膜14と金属膜16との密着性は飛躍的に向上する。したがって、低抵抗 であって、且つ、密着性の高い多層配線を有する信頼性の高い半導体装置を製造 することができる。

- [0125] また、金属化合物膜14を構成する金属には、高融点金属を用いるとよい。これにより、第2の銅配線10の形成した後に、さらに上層の配線を形成する工程において、およそ400℃前後の熱が加えられるが、本熱処理によって金属化合物膜14が変成することはない。したがって、信頼性の高い半導体装置を実現できる。
- [0126] また、金属化合物膜14は、膜厚が薄い場合には必ずしも導電性を有さなくてもよいが、導電性を有する方が好ましい。以下に、導電性を有する金属化合物膜14について具体的に説明する。
- [0127] まず、金属化合物膜14には、ルテニウム(Ru)、イリジウム(Ir)、モリブデン(Mo)、 オスミニウム(Os)、ロジウム(Rh)、プラチナ(Pt)、バナジウム(V)、又はパラジウム( Pd)などの酸化されても導電性を失わない金属の酸化膜を用いるとよい。なお、金属 化合物膜14は、酸化されても導電性を失わない金属であれば、上記に示した金属 以外の金属の酸化膜を用いてもよいことは言うまでもない。
- [0128] また、金属化合物膜14には、チタニウム(Ti)、タンタル(Ta)、ジルコニウム(Zr)、ニオビウム(Nb)、ハフニウム(Hf)、又はタングステン(W)などの窒化されても導電性を失わない金属の窒化膜を用いるとよい。なお、金属化合物14は、窒化されても導電性を失わない金属であれば、上記に示した金属以外の金属の窒化膜を用いてもよいことは言うまでもない。
- [0129] また、金属化合物膜14には、ルテニウム(Ru)、イリジウム(Ir)、モリブデン(Mo)、オスミニウム(Os)、ロジウム(Rh)、プラチナ(Pt)、バナジウム(V)チタニウム(Ti)、タンタル(Ta)ジルコニウム(Zr)、ニオビウム(Nb)、ハフニウム(Hf)、タングステン(W)、又はパラジウム(Pd)などの金属の炭化膜を用いるとよい。なお、金属化合物14には、炭化されても導電性を失わない金属であれば、上記に示した金属以外の金属の炭化膜を用いてもよいことは言うまでもない。
- [0130] また、金属化合物膜14には、高融点金属のケイ化膜を用いるとよい。

- [0131] 次に、金属膜16には、ルテニウム(Ru)、イリジウム(Ir)、モリブデン(Mo)、オスミニウム(Os)、ロジウム(Rh)、プラチナ(Pt)、バナジウム(V)、又はパラジウム(Pd)などの酸化されても導電性を失わない金属を用いると良い。なお、金属膜16には、酸化されても導電性を失わない金属であれば、上記に示した金属以外の金属の酸化膜を用いてもよいことは言うまでもない。
- [0132] なお、図示していないが、デュアルダマシン配線溝(ビアホール6a及び配線溝6bよりなる凹部6c)の第2の絶縁膜6の表面と金属化合物膜7との間に、シリコン酸化膜(例えば、SiO2、SiOC、SiCO、又はSiONなど)、シリコン窒化膜(例えばSiN4、SiON、SiCNなど)、シリコン炭化膜(例えばSiC、SiCO、SiOC、SiCNなど)などの絶縁膜が形成されていてもよい。
- [0133] 次に、第3の実施形態における金属化合物14及び金属膜16として用いる金属の 比抵抗の一例について説明する。
- [0134] ルテニウムの比抵抗は7.  $5(\mu \Omega \cdot \text{cm})$ であり、イリジウムの比抵抗は6.  $5(\mu \Omega \cdot \text{cm})$ である。また、ルテニウム酸化膜の比抵抗は35 $(\mu \Omega \cdot \text{cm})$ であり、イリジウム酸化膜の比抵抗は30 $(\mu \Omega \cdot \text{cm})$ である。一方、現在標準的に使用されているタンタルの比抵抗は13 $(\mu \Omega \cdot \text{cm})$ であり、タンタル窒化膜の比抵抗は130 $(\mu \Omega \cdot \text{cm})$ である。
- [0135] したがって、酸化されても導電性を失わない金属及びそれらの金属酸化膜によって第2のバリアメタル膜A3を構成する場合には、第2のバリアメタル膜A3を構成する金属の少なくとも一部が酸化されたとしても、第2のバリアメタル膜A3は、現在バリアメタル膜としてよく使用されているタンタル窒化膜よりも低抵抗のバリアメタル膜を形成することができる。ただし、酸化されても導電性を失わない金属及びタンタル窒化膜によって第2のバリアメタル膜A3を構成する場合であっても、十分に低抵抗で実用的なバリアメタル膜を形成することができる。
- [0136] また、本実施形態に示した第2のバリアメタル膜A3を実際の半導体装置に組み込む場合には、金属化合物膜14の膜厚が数nm~25nm程度となるように形成すると共に、金属膜16の膜厚が数nm~25nm程度となるように形成するとよい。この場合に、第2のアリアメタル膜A3の全体の膜厚は、65nm世代の半導体装置の場合であれば、20nm~30nmとなるように形成されるとよい。また、45nm世代の半導体装置

の場合であれば、全体の膜厚として、厚くてもおよそ15nm以下にする必要があると 予測される。また、金属化合物膜14と金属膜16との膜厚比は成膜方法及び用途に 応じて任意に最適化するとよい。第2のバリアメタル膜A3の薄膜化に対応できるよう に、ALD法により金属化合物膜14を形成することが好ましい。

- [0137] また、図6(b)に示したように、第2のバリアメタル膜A3を構成する金属膜16の上に第2の銅配線10を形成する。この場合、金属化合物膜14よりも小さい抵抗を有する金属膜16は、銅めっきを行なう際の電極及びめっきの下地層として働くので、金属化合物膜14の上に直接銅めっきをして第2の銅配線10を形成する場合に比べて、均一な銅めっきを得ることができる。また、金属膜16は、銅めっきの際に酸化されにくい金属であると共に酸化されても導電性を有する金属であるので、良好なめっき性能を実現できる。
- [0138] また、このように形成すると、金属化合物膜14と第2の絶縁膜6とが接合するので、 金属膜16を第2の絶縁膜6に接合する場合と比べて、金属化合物膜14と第2の絶縁 膜6とは遙かに高い密着性を有している。さらに、第2の絶縁膜6と金属化合物膜14 との界面、金属化合物膜14と融合層15との界面、融合層15と金属膜16との界面、 及び金属膜16と第2の銅配線10との界面において、良好な密着性が得られるので、 全体として優れて密着性を有する構造を実現できる。
- [0139] なお、これらの効果は、金属化合物膜14として金属酸化膜、金属窒化膜、金属炭化膜、又は金属ケイ化膜などを用いることにより実現される。
- [0140] すなわち、金属化合物膜14として金属酸化膜を用いる場合に、特に、第2の絶縁膜6の最表面がシリコン酸化膜よりなる場合には、金属化合物膜14と第2の絶縁膜6との密着性をさらに高めることができる。これにより、密着性が高い多層配線を有する信頼性の高い半導体装置を実現することができる。
- [0141] また、金属化合物膜14として金属窒化膜を用いる場合に、特に、第2の絶縁膜6の 最表面がシリコン窒化膜よりなる場合には、金属化合物膜14と第2の絶縁膜6との密 着性をさらに高めることができる。これにより、密着性が高い多層配線を有する信頼 性の高い半導体装置を実現することができる。
- [0142] また、金属化合物膜14として金属炭化膜を用いる場合に、特に、第2の絶縁膜6の

最表面がシリコン炭化膜又は有機膜よりなる場合には、金属化合物膜14と第2の絶 縁膜6との密着性をさらに高めることができる。これにより、密着性が高い多層配線を 有する信頼性の高い半導体装置を実現することができる。

- [0143] また、金属化合物膜14として金属ケイ化膜を用いる場合に、特に、第2の絶縁膜6 の最表面がシリコンを含む絶縁膜よりなる場合には、金属化合物膜14と第2の絶縁 膜6との密着性をさらに高めることができる。これにより、密着性が高い多層配線を有 する信頼性の高い半導体装置を実現することができる。
- [0144] このように、第2の絶縁膜6、金属化合物膜14、融合層15、金属膜16、及び第2の 銅配線10の各々の界面において良好な密着性を得ることができるので、全体として 密着性に優れた半導体装置を実現できる。
- [0145] 以上説明したように、本発明の第3の実施形態によると、低抵抗であって、且つ、密 着性が高い多層配線を有する信頼性の高い半導体装置を製造することができる。
- [0146] なお、本実施形態においては、デュアルダマシン構造が採用されている場合について説明したが、シングルダマシン構造を採用する場合であっても、デュアルダマシン構造を採用する場合と同様の効果が得られることは言うまでもない。シングルダマシン構造を採用する場合には、配線とビアプラグとがそれぞれ別工程において形成されることになるが、この場合の配線及びビアプラグは、本実施形態における第2の 銅配線10である埋め込み配線に含まれる。
- [0147] また、本実施形態においては、第2の銅配線10である埋め込み配線の材料として、 銅又は銅合金を用いた場合について説明したが、より好ましい本実施形態としては、 銅よりも低い抵抗率を有するAg、Au、若しくはPtなどの金属又はこれらの金属の合 金を埋め込み配線の材料として用いるとよい。
- [0148] <変形例>

以下に、本発明の第3の実施形態に係る半導体装置の製造方法の変形例について、前述した図5(a)及び(b)並びに図6(a)及び(b)に加えて、図7を参照しながら説明する。

[0149] 図7は、第3の実施形態に係る半導体装置の製造方法の変形例を示す要部工程 断面図である。

- [0150] 本発明の第3の実施形態の変形例に係る半導体装置の製造方法は、まず、前述した図5(a)及び(b)を用いた説明と同様にして、凹部6cに沿うように、第2の絶縁膜6の上に金属化合物膜14を形成する。
- [0151] 次に、図7に示すように、前述の図6(a)を用いた説明と同様に、金属化合物膜14 の上に、金属膜16を形成することにより、融合層15が形成される。このようにして、金属化合物膜14、融合層15及び金属膜16よりなる第2のバリアメタル膜A3が形成される。さらに、本変形例では、金属膜16の上に、銅シード層17を形成する。この点が本変形例の特徴である。
- [0152] 次に、凹部6cが埋め込まれるように、銅シード層17の上に、銅めっきにより、銅膜を 形成した後に、前述の図6(b)を用いた説明と同様にしてCMPを行なって、第2の銅 配線10を形成する。これにより、図6(b)に示す銅ダマシン配線構造を実現すること ができる。
- [0153] このように、本変形例は、前述した図5(a)~図6(b)に示した一連の製造方法における金属膜16を形成する工程と第2の銅配線10を形成する工程との間に、銅シード層17を形成する工程をさらに備えている点で、前述した図5(a)~図6(b)に示した一連の製造方法と異なっているが、それ以外については前述と同様である。
- [0154] 以上説明したように、本変形例によると、銅シード層17を形成する工程を備えたことにより、より安定的に銅めっきを行なうことができる。すなわち、例えば、仮に金属膜16の表面が部分的又は全体的に酸化された場合であっても、本変形例によると、より安定的に銅めっきを可能にする。
- [0155] したがって、本変形例によると、低抵抗であって且つ密着性が高い多層配線を備え た信頼性の高い半導体装置をより安定的に製造することができる。
- [0156] なお、埋め込み配線の材料として、銅以外の材料を用いた場合は、その材料に応じたシード層の材料を適宜選択すればよい。

### 産業上の利用可能性

[0157] 以上説明したように、本発明は、低抵抗であって且つ高密着性を実現するバリアメ タルを備えた半導体装置及びその製造方法などに有用である。

# 請求の範囲

[1] 基板上に形成された絶縁膜と、前記絶縁膜中に形成された埋め込み配線と、前記 絶縁膜と前記埋め込み配線との間に形成されたバリアメタル膜とを有する半導体装 置において、

前記バリアメタル膜は、金属化合物膜と酸化されても導電性を失わない金属膜との 積層膜よりなり、

前記金属化合物膜と前記金属膜との接合面近傍には、前記金属化合物膜と前記金属膜とが融合されてなる融合層が存在していることを特徴とする半導体装置。

- [2] 前記金属化合物膜を構成する金属と前記金属膜を構成する金属とは、互いに異なる種類の元素であることを特徴する請求項1に記載の半導体装置。
- [3] 前記金属化合物膜を構成する金属と前記金属膜を構成する金属とは、互いに同一種類の元素であることを特徴する請求項1に記載の半導体装置。
- [4] 前記融合層は、少なくとも数原子層よりなることを特徴とする請求項1に記載の半導体装置。
- [5] 前記金属化合物膜は、前記絶縁膜に接合して形成されており、 前記金属膜は、前記金属化合物膜の上に形成されていることを特徴とする請求項 1に記載の半導体装置。
- [6] 前記金属化合物膜を構成する金属は、高融点金属であることを特徴とする請求項 1に記載の半導体装置。
- [7] 前記金属化合物膜は、導電性を有していることを特徴とする請求項1に記載の半導体装置。
- [8] 前記金属化合物膜は、金属酸化膜よりなることを特徴とする請求項1に記載の半導体装置。
- [9] 前記金属化合物膜は、金属窒化膜よりなることを特徴とする請求項1に記載の半導体装置。
- [10] 前記金属化合物膜は、金属炭化膜よりなることを特徴とする請求項1に記載の半導体装置。
- [11] 前記金属化合物膜は、金属ケイ化膜よりなることを特徴とする請求項1に記載の半

導体装置。

[12] 前記埋め込み配線は、銅又は銅合金よりなることを特徴とする請求項1に記載の半導体装置。

[13] 基板上の絶縁膜に凹部を形成する工程と、

前記凹部の壁面に沿うようにバリアメタル膜を形成する工程と、

前記凹部を埋め込むように、前記バリアメタル膜の上に埋め込み配線を形成する工程とを備え、

前記バリアメタル膜を形成する工程は、

前記凹部の壁面に沿うように金属化合物膜を形成した後に、物理気相成長法により、前記金属化合物の上に、酸化されても導電性を失わない金属膜を形成する工程を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

[14] 前記バリアメタル膜を形成する工程と前記埋め込み配線を形成する工程との間に、 前記バリアメタル膜の上にシード層を形成する工程をさらに備え、

前記埋め込み配線を形成する工程は、前記凹部を埋め込むように、前記シード層の上に前記埋め込み配線を形成する工程であることを特徴とする請求項13に記載の半導体装置の製造方法。

- [15] 前記金属化合物膜を構成する金属と前記金属膜を構成する金属とは、互いに異なる種類の元素であることを特徴する請求項13に記載の半導体装置の製造方法。
- [16] 前記金属化合物膜を構成する金属と前記金属膜を構成する金属とは、互いに同一 種類の元素であることを特徴する請求項13に記載の半導体装置の製造方法。
- [17] 前記金属化合物膜と前記金属膜との接合面近傍には、前記金属化合物膜と前記金属膜とが融合されてなる融合層が形成されており、

前記融合層は、少なくとも数原子層よりなることを特徴とする請求項13に記載の半 導体装置の製造方法。

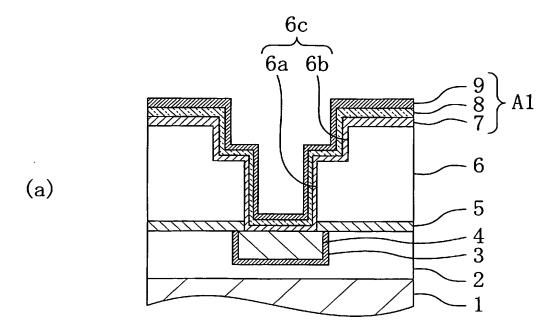
- [18] 前記金属化合物膜を構成する金属は、高融点金属であることを特徴とする請求項 13に記載の半導体装置の製造方法。
- [19] 前記金属化合物膜は、導電性を有していることを特徴とする請求項13に記載の半導体装置の製造方法。

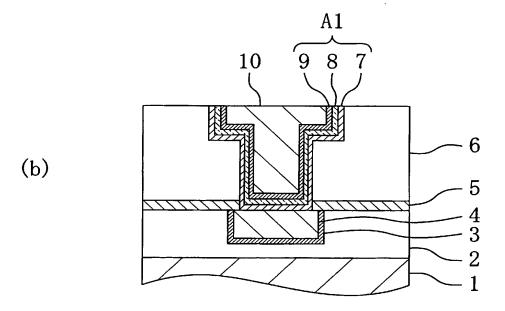
- [20] 前記金属化合物膜は、金属酸化膜よりなることを特徴とする請求項13に記載の半導体装置の製造方法。
- [21] 前記金属化合物膜は、金属窒化膜よりなることを特徴とする請求項13に記載の半導体装置の製造方法。
- [22] 前記金属化合物膜は、金属炭化膜よりなることを特徴とする請求項13に記載の半導体装置の製造方法。
- [23] 前記金属化合物膜は、金属ケイ化膜よりなることを特徴とする請求項13に記載の半導体装置の製造方法。
- [24] 前記埋め込み配線は、銅又は銅合金よりなることを特徴とする請求項13に記載の 半導体装置の製造方法。

WO 2005/119750 PCT/JP2005/009265

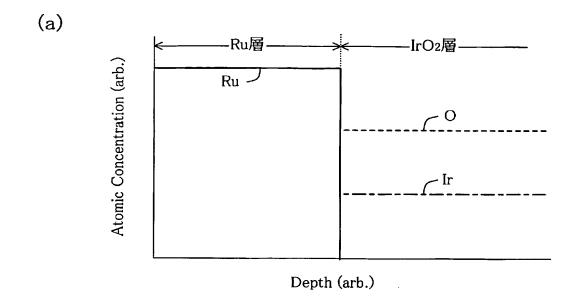
1/8

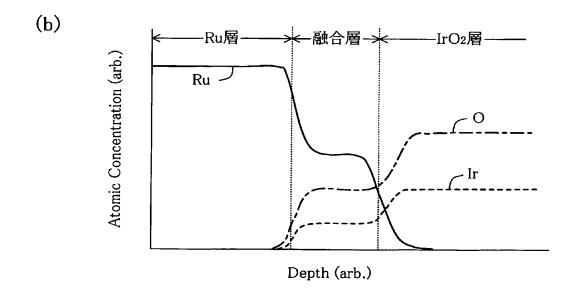




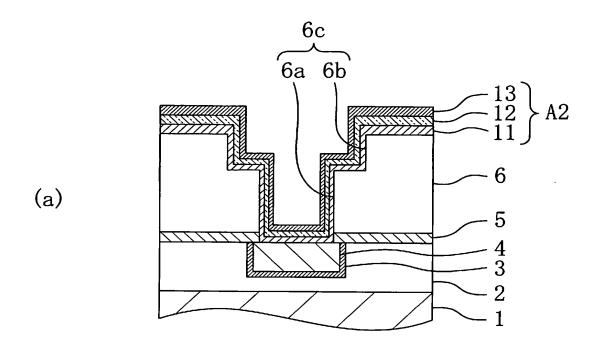


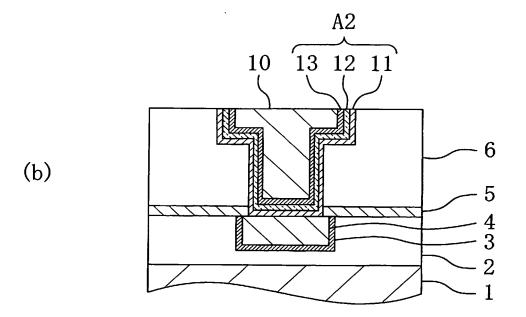
[図2]



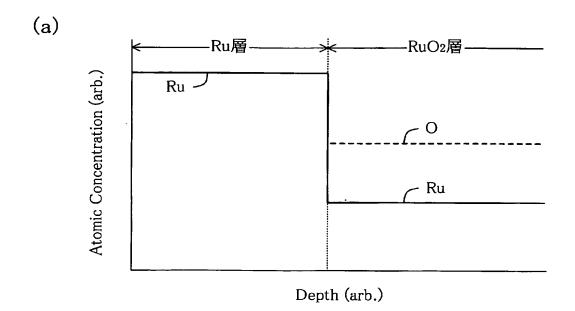


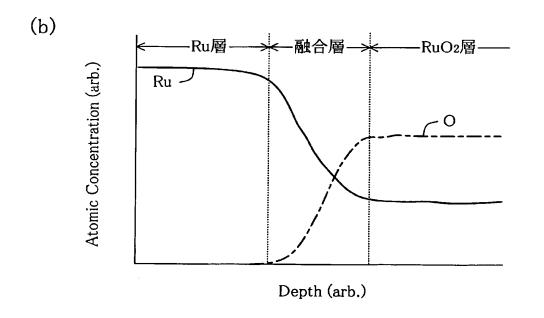
[図3]



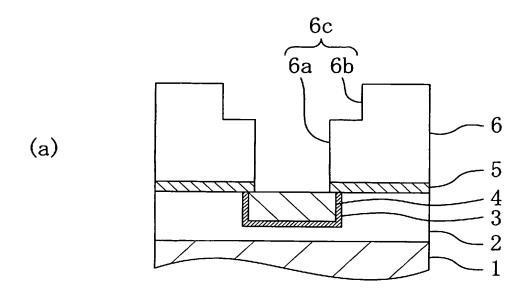


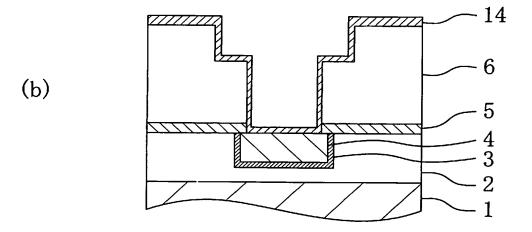
[図4]



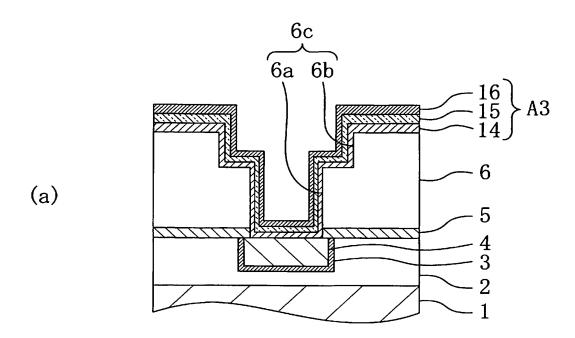


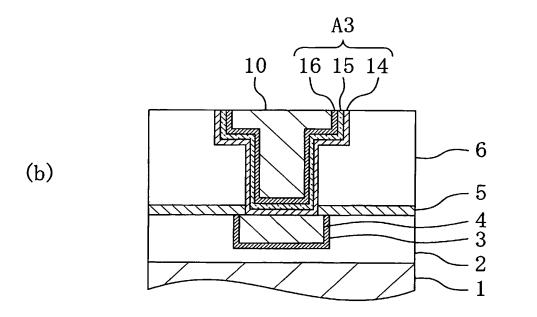
[図5]



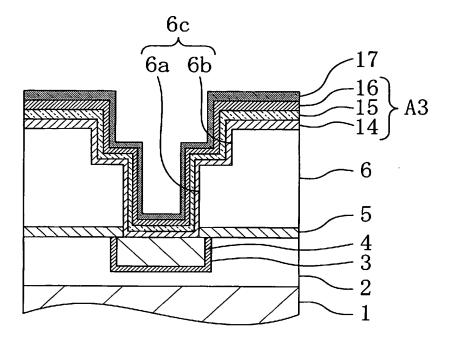


[図6]

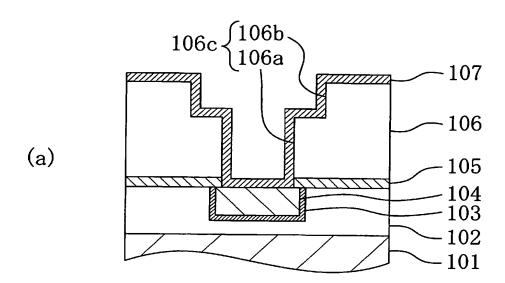


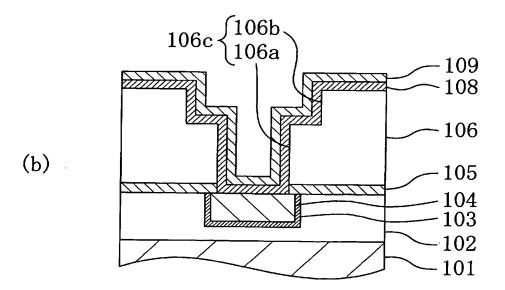


[図7]



[図8]





### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/009265

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl <sup>7</sup> H01L21/3205, C23C14/16, H01L21/768						
According to Int	According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC					
B. FIELDS SE						
	nentation searched (classification system followed by classification system followed by classification system followed by classification system followed by classification system system followed by classification system system system followed by classification system system system followed by classification system sy					
Jitsuyo Kokai J	Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005					
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)						
C. DOCUME	NTS CONSIDERED TO BE RELEVANT					
Category*	Citation of document, with indication, where ap	propriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.			
X Y	JP 2002-75994 A (Matsushita Co., Ltd.), 15 March, 2002 (15.03.02), Par. Nos. [0037] to [0051] & US 2002/0036309 A1	Electric Industrial	1,2,4-7,9, 12-15,17-19, 21,24 3,8,10,11, 16,20,22,23			
Y	JP 2000-269455 A (Hitachi, L 29 September, 2000 (29.09.00) Par. Nos. [0015], [0028], [00 & US 6521932 B1	,	3,8,16,20			
Y	JP 2004-72111 A (International Machines Corp.), 04 March, 2004 (04.03.04), Claims 3, 8; Par. Nos. [0021] & US 2004/0026119 A1		10,11,22,23			
× Further do	ocuments are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.				
"A" document d	gories of cited documents: lefining the general state of the art which is not considered	"T" later document published after the inte- date and not in conflict with the applica-	ation but cited to understand			
to be of particular relevance		"X" document of particular relevance; the considered novel or cannot be considered.	laimed invention cannot be dered to involve an inventive			
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)		"Y" document of particular relevance; the considered to involve an inventive	laimed invention cannot be			
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than		combined with one or more other such being obvious to a person skilled in the "&" document member of the same patent if	documents, such combination art			
Date of the actual completion of the international search 27 July, 2005 (27.07.05)		Date of mailing of the international sear 09 August, 2005 (09	ch report 9 . 08 . 05)			
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer				
Facsimile No.		Telephone No.				

### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/009265

C (Continuation	). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	JP 2004-273593 A (Seiko Epson Corp.), 30 September, 2004 (30.09.04), Full text; all drawings (Family: none)	1-24
P,A	(Family: none)  JP 2005-129745 A (Sony Corp.), 19 May, 2005 (19.05.05), Full text; all drawings (Family: none)	1-24

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC)) Int.Cl.<sup>7</sup> H01L21/3205, C23C14/16, H01L21/768

#### B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int.Cl.7 H01L21/3205, C23C14/16, H01L21/768

#### 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報

1922-1996年

日本国公開実用新案公報

1971-2005年

日本国実用新案登録公報

1996-2005年

日本国登録実用新案公報

1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

し. 医座する	ことはいうないの人は	
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-75994 A(松下電器産業株式会社)2002.03.15,段落番号【0037】~【0051】& US 2002/0036309 A1	1, 2, 4-7, 9, 12-15, 17-19,
Y		21, 24 3, 8, 10, 11, 16, 20, 22, 23
Y	JP 2000-269455 A (株式会社日立製作所) 2000.09.29, 段落番号【0015】、【0028】、【0039】、【0047】 & US 6521932 B1	3, 8, 16, 20

#### ▼ C欄の続きにも文献が列挙されている。

『 パテントファミリーに関する別紙を参照。

#### \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す もの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用す る文献(理由を付す)
- 「〇」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

#### の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって 出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論 の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに よって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

国際調査機関の名称及びあて先

27. 07. 2005

国際調査報告の発送日 09.8.2005

特許庁審査官(権限のある職員)

4L | 3239

日本国特許庁(ISA/JP)

郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 綿引 隆

電話番号 03-3581-1101 内線 3498

C (続き)       関連すると認められる文献       関連する				
カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号		
Y	JP 2004-72111 A (インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレーション) 2004.03.04, 請求項3、請求項8、段落番号【0021】、【0023】 & US 2004/0026119 A1	10, 11, 22, 23		
P, A	JP 2004-273593 A (セイコーエプソン株式会社) 2004.09.30, 全文、 全図 (ファミリーなし)	1-24		
P, A	JP 2005-129745 A(ソニー株式会社)2005.05.19, 全文、全図(ファミリーなし)	1-24		
3				